

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-281909

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-095677

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : KISHIMOTO TAKUJI

(54) ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic image developing toner having low fixing temperature which can respond for the requirements of energy saving, fast printing and copying and color printing or the like, which has excellent storage property and fluidity and high offset temperature and which can form an image of good picture quality with high resolution.

SOLUTION: In the electrostatic image developing toner containing at least a binder resin, a coloring agent and a polyfunctional ester compound, the polyfunctional ester compound is an aromatic polyvalent carboxylic acid alkylester having ≥ 15 carbon atoms in the alkyl part.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-281909
(P2001-281909A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/08	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-95677 (P2000-95677)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 岸本 琢治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

Fターム (参考) 2H005 AA06 CA30 DA05 DA06 EA03

FB02

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 定着温度が低く、省エネルギー化、印字及び複写の高速化やカラー化などに対応することができ、しかもなお、保存性と流動性に優れ、オフセット温度が高く、高解像度で良好な画質を形成することが可能な静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤と多官能エステル化合物とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該多官能エステル化合物が、アルキル部分の炭素原子数が15以上の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と着色剤と多官能エステル化合物とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該多官能エステル化合物が、アルキル部分の炭素原子数が15以上の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 芳香族多価カルボン酸アルキルエステルが、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～80℃の領域に最大吸熱ピークを示すものである請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法等により感光体上に形成された静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナーに関し、さらに詳しくは、定着性と保存性（耐ブロッキング性）が共に優れ、しかも高画質の画像を形成することができる静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真装置や静電印刷装置等の画像形成装置においては、均一かつ一様に帯電させた感光体上に画像露光を行って静電潜像（静電荷像）を形成し、次いで、露光領域または非露光領域に現像剤を付着させて現像を行う。感光体上に形成された現像剤像は、通常、紙やOHPシート等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気などの種々の方式により、転写材上に定着される。現像剤としては、結着樹脂中に着色剤やその他の添加剤（例えば、帯電制御剤、離型剤など）を分散させた着色粒子からなる静電荷像現像用トナーが用いられている。

【0003】従来、静電荷像現像用トナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤やその他の添加剤を熔融混合した樹脂組成物を粉砕し、分級して得られた粉砕法トナーが主流であった。近年では、粒径の制御が容易で、粉砕や分級などの煩雑な工程の省略が可能であり、画質も良好な重合法トナーが広く用いられるようになってきている。一般に、重合法トナーは、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を含有する単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する攪拌装置を用いて分散し、該単量体組成物の微細な液滴を形成させた後、懸濁重合することにより製造されている。重合性単量体の重合により生成する重合体が結着樹脂となり、その中に着色剤やその他の添加剤が分散している。

【0004】静電荷像現像用トナーには、精細で高温度の優れた画質の画像を形成することができ、温度や湿度などの環境の変化によっても画質が劣化せず、しかも連続印字や連続複写が可能であることなどが要求されている。これらの特性に加えて、最近、静電荷像現像用トナーには、省エネルギーに寄与できること、印字及び複写

の高速化やカラー化に対応できることなどが求められている。そのために、静電荷像現像用トナーには、高画質を維持し、保存性を損なうことなく、しかもなお、定着温度の低下などの定着性を改善することが求められている。

【0005】具体的には、最近、静電荷像現像用トナーが使用される電子写真方式の複写機やプリンター等の画像形成装置において、消費電力の低減化が図られている。電子写真方式の中でも特にエネルギーを消費する工程は、感光体上のトナー像を紙などの転写材上に転写した後、定着するための定着工程である。一般に、定着工程では、トナー像を転写材上に定着させるために、150℃以上に加熱した定着ロールや定着ベルトが使用され、そのエネルギー源として電気が使われている。この定着温度を下げることで、省エネルギーの観点から求められている。

【0006】また、最近、印字速度や複写速度の高速化が求められている。特に、画像形成装置の複合化やパーソナルコンピュータのネットワーク化が進む中で、高速印字や高速複写に対する要求は益々強くなっている。そのため、高速プリンターや高速複写機においては、定着時間の短縮化が必要になっている。

【0007】静電荷像現像用トナーの設計において、こうした画像形成装置からの要求に応える手法として、結着樹脂のガラス転移温度を低下させる方法がある。しかし、結着樹脂のガラス転移温度を低下させると、トナーの保存中あるいは現像装置のトナーボックス中で、トナー粒子が互いにブロッキングを起こして、凝集体となり、いわゆる保存性の悪いトナーになってしまう。

【0008】さらに、最近では、電子写真方式によるカラー印字やカラー複写技術が開発されている。カラー印字やカラー複写を行うには、感光体上の静電潜像を、通常、3ないし4色のカラートナーを用いて現像し、転写材上に一度にあるいは順次転写し、しかる後、定着している。このため、白黒画像に比べて定着するトナーの層厚が厚くなる。また、混色により所定の色調に発色させるには、定着時に、重なった複数のカラートナーを均一に熔融させることが必要である。

【0009】そのために、カラートナーでは、定着温度付近での熔融粘度を従来のものと比べて低く設計して、熔融しやすくする必要がある。トナーの熔融粘度を低くする手法としては、従来のトナーに比べて、結着樹脂の分子量を低くしたり、ガラス転移温度を下げるなどの方法がある。しかし、いずれの方法でも、ブロッキングを起しやすく、保存性の悪いトナーになってしまう。このように、省エネルギー化、印字や複写の高速化、カラー化に対応するトナーの改質手法を採用すると、トナーの保存性が低下する。

【0010】従来より、低温定着性が良好な静電荷像現像用トナーを得るために、パラフィンワックスなどの離

型性を有する低軟化点物質をトナー中に存在させて、トナーの軟化点を下げる方法が提案されている（特開昭63-173067号公報、特開平6-161144号公報など）。しかし、こうしたトナーでは、高画質を達成し、かつ、低温定着性と保存性とを高度にバランスさせることが難しい。

【0011】特開平5-197193号公報には、重合法トナーにおいて、トナー粒子が高軟化点樹脂（A）と低軟化点物質（B）とを含有し、高軟化点樹脂を主体とするA相が表面近傍に存在し、低軟化点物質を主体とするB相が表面近傍には存在しない相分離構造のトナーが提案されている。しかし、このトナーは、耐ブロッキング性は良好であるものの、定着温度が未だ高く、低温定着性が十分ではない。また、重合性単量体に不溶のワックスなどの低軟化点物質をトナー中に多量に含有させることは難しい。しかも、該公報の実施例に示されている添加量でトナー中に低軟化点物質を存在させると、光沢過剰となり、良好な画質を得ることが困難である。

【0012】特開平7-98511号公報には、結着樹脂、着色剤、並びに3級及び／または4級炭素原子を有しかつ二官能以上のアルコール化合物もしくはカルボン酸化合物から得られる多官能ポリエステル化合物を含有する静電荷像現像用トナーが提案されている。該公報には、このトナーは、低温定着性、耐オフセット性などに優れ、フルカラー画像の形成に好適であると記載されている。しかし、該公報に具体的に示されている多官能ポリエステル化合物は、結晶性が高いため、重合法トナー中に含有させるには、重合性単量体中に60℃程度の高温で溶解させる必要がある。重合性単量体に多官能ポリエステルを高温で溶解させた後、重合開始剤も高温で投入することになるため、重合反応の制御が困難で、均一なトナーを得ることが容易ではない。

【0013】特開平11-133657号公報には、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有するトナーにおいて、該ワックスとして、特定のエステル化合物を含有するトナーが提案されている。しかし、重合法トナー中に該エステル化合物を含有させるには、重合性単量体を65℃程度に加温する必要がある。また、該公報には、該ワックスが結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球状及び／または紡錘形で縞状に分散されていることが好ましいと記載されている。しかし、定着時に結着樹脂の可塑化を担うワックスがトナー内部に相分離して存在していると、実際には、定着時にトナーを熔融させるのに多大な熱量を必要とし、低エネルギー化に逆行する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、定着温度が低く、省エネルギー化、印字及び複写の高速化やカラー化などに対応することができ、しかもなお、保存性と流動性に優れ、オフセット温度が高く、高解像度で

良好な画質を形成することが可能な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0015】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、少なくとも結着樹脂と着色剤と多官能エステル化合物とを含有し、さらに必要に応じて各種添加剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該多官能エステル化合物として、アルキル部分の炭素原子数が15以上の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有させることにより、前記目的を達成できることを見いだした。この特定の多官能エステル化合物は、重合性単量体に対する溶解性が良好であるため、重合法トナーへの適用が容易である。この多官能エステル化合物は、トナーに対して、軟化剤、離型剤、オフセット防止剤などの改質剤として作用する。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも結着樹脂と着色剤と多官能エステル化合物とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該多官能エステル化合物が、アルキル部分の炭素原子数が15以上の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルであることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】芳香族多価カルボン酸アルキルエステル

本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、カルボキシル基を2以上有する芳香族多価カルボン酸と、炭素原子数が15以上、好ましくは15～30、より好ましくは16～25の直鎖状または分岐状の高級アルコールとの脱水縮合により得られる多官能エステル化合物である。アルキル部分の炭素原子数が少なすぎると、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルが、結着樹脂に対し可塑剤として働き、トナーのガラス転移温度が必要以上に低下し、保存性が悪いトナーになってしまう。

【0018】芳香族多価カルボン酸の具体例としては、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-メチルイソフタル酸などのベンゼンジカルボン酸；1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸などのベンゼントリカルボン酸；1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸などのベンゼンテトラカルボン酸；ベンゼンペンタカルボン酸、メチルベンゼンペンタカルボン酸などのベンゼンペンタカルボン酸；ベンゼンヘキサカルボン酸；1, 8-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸；が挙げられる。

【0019】炭素原子数が15以上的高级アルコールの具体例としては、ペンタデシルアルコール（C=1

5)、セチルアルコール(C=16)、ヘプタデシルアルコール(C=17)、ステアリルアルコール(C=18)、ノナデシルアルコール(C=19)、エイコシルアルコール(C=20)、ベヘニルアルコール(C=22; 1-ドコサノール)、セリルアルコール(C=26)、メシリルアルコール(C=30)などが挙げられる。

【0020】芳香族多価カルボン酸と高級アルコールとの脱水縮合反応は、アルキルエステルが得られる条件であれば特に制限されず、例えば、芳香族多価カルボン酸ハライドと高級アルコールとを、適当な溶剤中、塩基性条件下で反応させることにより得ることができる。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルのなかでも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50~80℃の領域に最大吸熱ピークを示すものは、低温定着性に優れたトナーを与えることができるので、特に好ましい。

【0021】重合法によりトナーを製造する場合、重合性単量体として、スチレンまたはスチレンを含有する単量体混合物を使用することが多いので、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、スチレンに対する溶解性が良好であるのが好ましい。具体的には、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、35℃で測定したスチレン100gに対する溶解量(g/100g ST; 35℃)が5g以上であることが好ましい。この溶解量は、より好ましくは10g以上、特に好ましくは15g以上である。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの35℃でのスチレンに対する溶解量が少なすぎると、スチレンを含有する重合性単量体に対する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの溶解性が低下する。そのため、重合法トナー中の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの含有量が不足し、定着温度を十分に下げることが困難になる。また、この溶解量が少なすぎると、重合性単量体中に十分な量の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを溶解させるのに高温に加熱する必要が生じる。しかも、このような芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを重合性単量体中に加熱して溶解させても、生成した重合法トナー中に不均一分散しやすくなる。

【0022】本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの酸価は、2mg KOH/g以下であることが好ましい。酸価の上限は、より好ましくは1.5mg KOH/g、特に好ましくは1.0mg KOH/gである。酸価の下限は好ましくは0.05mg KOH/gである。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの酸価が高すぎると、水系分散媒体中で単量体組成物の液滴を造粒する際に悪影響を及ぼし、粒径分布が均一で安定した液滴粒子を造粒することが困難になる。また、酸価が高すぎる芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有するトナーは、高温高湿下での帯電性が不安定となり、十分な画像濃度を得ることが難しくなる。

【0023】本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの水酸基価は、2mg KOH/g以下であることが好ましい。水酸基価の上限は、より好ましくは1.5mg KOH/g、特に好ましくは1.0mg KOH/gである。多くの場合、水酸基価の下限は0.1mg KOH/gである。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの水酸基価が高すぎると、水系分散媒体中で単量体組成物の液滴を造粒する際に、液滴の粒径分布が広がりやすくなることに加えて、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルが液滴表面に集まりやすくなり、しかも該芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの水系分散媒体との親和性が高いため、液滴同士の合いが起こりやすくなる。

【0024】本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、前記の如き諸特性を有すると共に、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50~80℃の領域に最大吸熱ピークを示すものであることが好ましい。最大吸熱ピーク温度が50~80℃にある芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、低軟化点物質であり、トナーの低温定着性に十分に寄与することができる。この最大吸熱ピーク温度は、より好ましくは50~70℃、特に好ましくは50~65℃である。このような芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有するトナーは、低温定着性に優れるとともに、オフセット温度が高く、耐ホットオフセット性に優れている。

【0025】芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの使用割合は、トナーの結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部である。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの使用割合が小さすぎると、低温定着性に優れたトナーを得ることが困難となる。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの使用割合が大きすぎると、耐ホットオフセット性が低下したり、感光体表面へのトナーフィリングが生じやすくなる。

【0026】静電荷像現像用トナー

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び前記芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有する着色粒子であればよく、その製造方法によって特に制限されず、例えば、粉碎法や重合法により得ることができる。重合法としては、乳化重合法、凝集法、分散重合法、懸濁重合法などが挙げられる。重合法によれば、ミクロンオーダーのトナー粒子を比較的小さい粒径分布で直接得ることができる。また、本発明のトナーは、低温定着の観点から着色粒子の表面に樹脂被覆層を形成したコア・シェル構造を有するトナー(カプセルトナー)が好ましい。本発明のトナーは、懸濁重合法によって得られる重合法トナーであることが現像剤特性の観点から特に好ましい。

【0027】懸濁重合による重合法トナーは、分散安定

剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有する単量体組成物を懸濁重合することにより得ることができる。重合性単量体が重合して生成する重合体が結着樹脂となる。

【0028】コア・シェル構造を有するトナーは、スプレードライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法により製造することができる。特にin situ重合法や相分離法は、製造効率がよく好ましい。具体的には、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有する単量体組成物を懸濁重合することにより得られた着色重合体粒子をコア粒子とし、該コア粒子の存在下に、シェル用重合性単量体を懸濁重合して、コア粒子を被覆する重合体層（シェル）を形成することにより得ることができる。シェル用重合性単量体が重合して形成される重合体層が樹脂被覆層となる。重合性単量体組成物には、必要に応じて、架橋性単量体、マクロモノマー、分子量調整剤、帯電制御剤、汎用の離型剤、滑剤、分散助剤などの各種添加剤を含ませることができる。

【0029】（１）重合性単量体

重合性単量体としては、モノビニル系単量体が好ましい。具体的には、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；２-ビニルピリジン、４-ビニルピリジン、 N -ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；などが挙げられる。モノビニル系単量体は、それぞれ単独で、あるいは複数の単量体を組み合わせて用いることができる。モノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体とを併用するのが好適である。

【0030】（２）架橋性単量体及び架橋性重合体

重合性単量体と共に架橋性単量体及び／または架橋性重合体を用いると、ホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、２以上の重合可能な炭素-炭素不飽和

二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；１，４-ブタンジオール、１，９-ノナンジオール等の脂肪族両末端アルコール由来の（メタ）アクリレート； N ， N -ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；３個以上のビニル基を有する化合物；などを挙げることができる。架橋性重合体としては、分子内に２個以上の水酸基を有するポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステルやポリシロキサン由来の（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせ用いることができる。架橋性単量体及び／または架橋性重合体は、重合性単量体１００重量部に対して、通常１０重量部以下、好ましくは０．０１～５重量部、より好ましくは０．１～２重量部の割合で使用される。

【0031】（３）マクロモノマー

重合性単量体と共にマクロモノマーを用いると、保存性やオフセット防止性と低温定着性とのバランスを良くすることができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な官能基（例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基）を有する比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、数平均分子量が通常１，０００～３０，０００のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。数平均分子量が小さいマクロモノマーを用いると、トナー粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下する。逆に、数平均分子量が大きいマクロモノマーを用いると、マクロモノマーの熔融性が悪く、トナーの定着性が低下する。

【0032】マクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは２種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどが挙げられる。マクロモノマーの中でも、結着樹脂のガラス転移温度より高いガラス転移温度を有する重合体が好ましく、特にスチレンとメタクリル酸エステル及び／またはアクリル酸エステルとの共重合体マクロモノマーやポリメタクリル酸エステルマクロモノマーが好適である。マクロモノマーを使用する場合、その配合割合は、重合性単量体１００重量部に対して、通常０．０１～１０重量部、好ましくは０．０３～５重量部、より好ましくは０．０５～１重量部である。マクロモノマーの使用割合が大きすぎると、定着性が低下する傾向を示す。

【0033】（４）着色剤

着色剤としては、カーボンブラックやチタンホワイトなどのトナーの分野で用いられている各種顔料及び染料を使用することができる。黒色着色剤としては、カーボン

ブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、また、トナーの環境への安全性も高まるので好ましい。

【0034】カラートナー用着色剤としては、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などを使用することができる。イエロー着色剤としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181；ネフトールイエローS、ハンザイエローG、C. I. バットイエロー等が挙げられる。

【0035】マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等が挙げられ、より具体的には、例えば、C. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251；C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0036】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が挙げられ、より具体的には、例えば、C. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15：1、15：2、15：3、15：4、16、17、60；フタロシアニンプール、C. I. バットブルー、C. I. アシッドブルーなどが挙げられる。該着色剤は、結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

【0037】(5) 分子量調整剤

分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0038】(6) 滑剤・分散助剤

着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、脂肪酸とNa、K、Ca、Mg、Zn等の金属とからなる脂肪酸金属塩などの滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常1/1000～1/1程度の割合で使用される。

【0039】(7) 帯電制御剤

トナーの帯電性を向上させるために、各種の正帯電性または負帯電性の帯電制御剤を単量体組成物中に含有させることが好ましい。帯電制御剤としては、例えば、ポントロンN01（オリエント化学社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロブラックTRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ポントロンS-34（オリエント化学社製）、ポントロンE-81（オリエント化学社製）、ポントロンE-84（オリエント化学社製）、ポントロンE-89（オリエント化学社製）、ポントロンF-21（オリエント化学社製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）、TNS-4-1（保土ケ谷化学社製）、TNS-4-2（保土ケ谷化学社製）、LR-147（日本カーリット社製）などの帯電制御剤；特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有共重合体等の帯電制御樹脂；等を用いることができる。帯電制御剤は、結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～7重量部の割合で用いられる。

【0040】(8) 離型剤

本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、離型剤としても作用するため、他の離型剤の使用は必要ないけれども、所望により、オフセット防止などの目的で各種離型剤を含有させてもよい。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレン、及びこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレン、及びこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロブシュワックスなどの合成ワックス；その他の多官能エステル化合物；これらの混合物等が例示される。これらの離型剤は、結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部を用いるのが好ましく、1～15重量部を用いることがより好ましい。

【0041】(9) 重合開始剤

重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好適に用い

られる。具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；イソブチルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5'-トリメチルヘキサノイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド系；ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルエチルパーオキシ)ジカーボネート、ジ-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類；(α , α -ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1', 3, 3'-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の他の過酸化物類などが例示される。これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレッドックス開始剤を使用することもできる。

【0042】これらのうち、重合性単量体に可溶性油性ラジカル開始剤が好ましく、必要に応じて、水溶性の開始剤をこれと併用することもできる。重合開始剤の使用割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.3~15重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。この使用割合が小さすぎると重合速度が遅く、大きすぎると分子量が低くなるので好ましくない。重合開始剤は、単量体組成物中に予め添加することができるが、早期重合を避けるなどの目的で、水系分散媒体中での単量体組成物の造粒工程終了後に懸濁液中に添加することもできる。また、重合開始剤の使用割合は、水系分散媒体基準で、通常0.001~3重量%程度である。

【0043】(10)分散安定剤

本発明に用いられる分散安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤；などを挙げることができる。これらのうち、硫酸塩、炭酸塩、金属酸化物、金属水酸化物などの金属化合物が好ましく、難水溶性の金属化合物のコロイドがより好ましい。特に、難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、トナー粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

【0044】難水溶性金属化合物のコロイドは、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドが好ましい。難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D₅₀(個数粒径分布の50%累積値)が0.5 μ m以下で、D₉₀(個数粒径分布の90%累積値)が1 μ m以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなりすぎると、重合の安定性が崩れ、また、トナーの保存性が低下する。

【0045】この分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部の割合で使用される。この使用割合が少なすぎると、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成しやすくなる。逆に、この使用割合が多すぎると、微粒子の増加によりトナー粒子の粒径分布が広がったり、水溶液粘度が大きくなって重合安定性が低くなる。

【0046】(11)重合法トナーの製造方法

重合法トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有する重合性単量体混合物を懸濁重合することにより、着色重合体粒子として得ることができる。より具体的には、重合性単量体、着色剤、芳香族多価カルボン酸アルキルエステル、帯電制御剤などを混合し、ビーズミルなどを用いて均一に分散させて、油性の混合液である重合性単量体組成物を調製する。次いで、この重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌機で攪拌する。攪拌により重合性単量体組成物の液滴の粒径が一定になってから、重合開始剤を投入し、重合性単量体組成物の液滴中に移行させる。次に、高剪断力を有する混合装置を用いて、重合性単量体組成物の液滴を更に微細な

液滴にまで造粒する。このようにして、生成する重合体トナーの粒径にほぼ匹敵する程度の粒径を持つ微細な液滴にまで造粒した後、通常、30～200℃の温度で重合する。

【0047】コア・シェル構造の形成方法は、重合体トナーの場合には、前記着色重合体粒子をコア粒子とし、該コア粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合して、コア粒子の表面に重合体層（シェル）を形成する方法が好ましい。この場合、シェル用重合性単量体として、コアの着色重合体粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度の重合体を生成することができる重合性単量体を使用することにより、重合体トナーの耐ブロッキング性（保存性）を高めることができる。コア用重合性単量体としては、ガラス転移温度が、通常60℃以下、好ましくは40～60℃程度の重合体を生成し得るものが好適である。シェル用重合性単量体としては、コアを形成する重合体成分のガラス転移温度よりも10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上高いガラス転移温度の重合体を生成し得るものが好適である。シェル用重合性単量体から形成される重合体のガラス転移温度は、通常、50℃超過120℃以下、好ましくは60℃超過110℃以下、より好ましくは80～105℃である。なお、ガラス転移温度は、各単量体の種類と使用割合から、常法に従って計算により算出される値である。

【0048】シェル用重合性単量体を重合反応系に添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加すると、コア・シェル型の構造を持つ重合体粒子を生成しやすくなる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4，4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2，2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2，2'-アゾビス-2-メチル-N-1，1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、水系分散媒体基準で、通常、0.001～3重量%である。

【0049】（12）静電荷像現像用トナー
本発明の静電荷像現像用トナー（コア・シェル構造のものを含む）の体積平均粒径は、通常1～12μm、好ましくは2～11μm、より好ましくは3～10μmである。高解像度を得る場合は、トナーの体積平均粒径を好ましくは2～9μm、より好ましくは3～8μm、特に好ましくは3～7μmにまで小さくすることができる。本発明のトナーの体積平均粒径（ d_v ）／個数平均粒径（ d_p ）で表される粒径分布は、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.4以下、特に好ましくは1.3以下である。トナーの体積平均粒径が大きすぎると、解像度が低下しやすくなる。トナーの粒径

分布が大きいと、大粒径のトナーの割合が多くなり、解像度が低下しやすくなる。

【0050】本発明のトナーは、長径（ d_l ）と短径（ d_s ）との比（ d_l/d_s ）で表される球形度が、好ましくは1～1.3、より好ましくは1～1.2の実質的に球形であることが好ましい。実質的に球形のトナーを非磁性一成分現像剤として用いると、感光体上のトナー像の転写材への転写効率が向上する。このような球形のトナーは、懸濁重合法により得ることができる。

【0051】コア・シェル構造のトナーにおいては、シェルの平均厚みは、通常0.001～1.0μm、好ましくは0.003～0.5μm、より好ましくは0.005～0.2μmである。シェル厚みが大きすぎると定着性が低下し、小さすぎると保存性が低下する。重合体トナーのコア粒子径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径と、シェルを形成する重合性単量体の使用量から算定することができる。

【0052】本発明のトナーは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～80℃の領域に最大吸熱ピークを示すものであることが好ましい。トナーの最大吸熱ピーク温度が高すぎると低温定着性が低下し、低すぎると保存安定性が悪化する傾向にある。

【0053】（13）非磁性一成分現像剤
本発明のトナーを非磁性一成分現像剤として使用する場合には、必要に応じて外添剤を混合することができる。外添剤としては、流動化剤や研磨剤などとして作用する無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。

【0054】無機粒子としては、例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル共重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。

【0055】これらの中でも、無機酸化物粒子が好ましく、二酸化ケイ素が特に好ましい。無機微粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤は、2種以上を組み合わせ用いてもよく、外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子とを組み合わせる方法が好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重

量部に対して、通常0.1～6重量部である。外添剤をトナー粒子に付着させるには、通常、トナーと外添剤とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌する。

【0056】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。物性及び特性は、以下の方法により評価した。

(1) 溶解量 (g/100g ST; 35℃)

芳香族多価カルボン酸アルキルエステルのスチレンに対する溶解量は、35℃に保持したスチレン100g中に溶解する多官能エステル化合物の量 (g/100g ST) を測定した。

【0057】 (2) 酸価 (mg KOH/g)

JIS K-1557-1970に準じて測定した。試料約50gを300mlビーカーに精秤し、これにアセトン(80v/v%) 128mlを加え、溶解後、この溶液をPH計を用いて、0.1NのNaOH水溶液で電位差滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点にする。酸価は、以下の式から求める。

$$A = [5.61 \times (B - C) \times f] / S$$

ここで、

A: 酸価 (mg KOH/g)

B: 試料の滴定に要した0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

C: 空試験の滴定に要した0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

f: 0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液のファクター

S: 試料の量 (g)

【0058】 (3) 水酸基価 (mg KOH/g)

JIS K-1557-1970 (ポリウレタン用エーテル試験方法) で使用する水酸基価に準じて測定した。具体的には、以下の式から算定される試料量を1mgまで秤量し、250mlのコンデンサー付き三角フラスコに入れ、無水フタル酸のピリジン溶液(1.4W/V%) 25mlをピペットで加え、98℃±2℃の定温浴に漬け、2時間加熱する。冷却後、N/2水酸化ナトリウム溶液50mlをピペットで加える。次に、指示薬としてフェノールフタレンのピリジン溶液(1W/V%) 10滴を加え、N/2水酸化ナトリウム溶液で滴定し、紅色を保持する点を終点とする。水酸基価は以下の式から求める。

試料の採取量: $[56 \times (6 \sim 7)]$ / 水酸基価

$$H = [28.05 \times (B - A) \times f] / S + \text{酸価}$$

ここで、

H: 水酸基価 (mg KOH/g)

A: 試料の滴定に要したN/2の水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

B: 空試験の滴定に要したN/2の水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

f: N/2の水酸化ナトリウム水溶液のファクター

S: 試料の量 (g)

【0059】 (4) 最大吸熱ピーク温度 (℃)

ASTM D3418-82に準拠して、芳香族多価カルボン酸アルキルエステル及びトナーの最大吸熱ピーク温度を測定した。より具体的には、示差走査熱量計を用いて試料を昇温速度10℃/分で昇温し、その過程で得られたDSC曲線の最大吸熱ピークを示す温度を測定した。示差走査熱量計として、セイコー電子工業社製「SSC5200」を使用した。

【0060】 (5) 重合性単量体組成物の液滴粒径

液滴の体積平均粒径(dv)、及び粒径分布即ち体積平均粒径(dv)と個数平均粒径(dp)との比(dv/dp)は、粒径分布測定装置(SALD2000A型、島津製作所株式会社製)により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率=1.55-0.20i、超音波照射時間=5分間、の条件で行った。

【0061】 (6) 体積平均粒径 (dv) 及び粒径分布 (dv/dp)

重合体粒子の体積平均粒径(dv)、及び体積平均粒径(dv)と個数平均粒径(dp)との比(dv/dp)で表される粒径分布は、マルチサイザー(コールター社製、ベックマン・コールター)により測定した。マルチサイザーによる測定は、アパーチャー径=100μm、媒体=イソトンII、濃度=10%、測定粒子個数=50000個の条件で行った。

【0062】 (7) シェル厚み

シェルの厚みが薄いので、以下の式を用いて算出した。

$$x = r(1 + s/100\rho)^{1/3} - r$$

ただし、r=シェル用単量体添加前のコア粒径(マルチサイザーの体積粒径: μm)の半径、x=シェル厚み(μm)、s=コア用単量体100重量部に対するシェル用単量体の添加部数、ρ=シェル重合体の密度(g/cm³)である。ρは、1.0g/cm³として、xの値を算出した。

【0063】 (8) 定着温度 (℃)

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(印字速度=16枚/分)の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、温度を変化させたとき、定着ロールの温度を安定化させるため5分間以上放置し、その後、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域のテープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

$$\text{定着率}(\%) = (ID_{\text{後}} / ID_{\text{前}}) \times 100$$

ここで、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。この定着試験において、定着率80%に該当する定着ロール温度を現像剤の定着温度とした。

【0064】(9) オフセット温度(℃)

定着試験と同様にして、定着温度を変えて黒ベタを印字させ、オフセットの発生した時の定着ロール温度をオフセット温度とした。

(10) 保存性(%)

現像剤を密閉可能な容器に入れて、密閉した後、該容器を50℃の温度に設定した恒温水槽中に沈める。72時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の現像剤を42メッシュの篩上に移す。この際、容器内での現像剤の凝集構造を破壊しないように、容器内から現像剤を静かに取り出し、かつ、注意深く篩上に移す。この篩を、前記の粉体測定機を用いて、振動強度目盛り4.5の条件で、30秒間振動した後、篩上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。全現像剤に対する凝集現像剤の重量割合(重量%)を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

【0065】(11) 画質の環境依存性

前述の改造プリンターを用い、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、温度35℃、相対湿度80%の環境下で一昼夜放置後、初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した感光体上の非画像部のカブリが15%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、下記の基準で環境依存性を評価した。カブリは、感光体上の非画像部に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を付着させて調べた。具体的には、粘着テープを白紙に貼り付けて、白色度Aを測定する。一方、印字後の感光体の非画像部に粘着テープを付着させてから剥し、これを白紙に貼り付けて、白色度Bを測定する。カブリは、次の式により算出することができる。なお、連続印字は、5%印字濃度で行い、印字濃度及びカブリは、500枚毎に調べた。

$$\text{カブリ}(\%) = [(A - B) / A] \times 100$$

A：10000枚印字しても画像特性に問題がない、

B：7500～9500枚まで印字しても画像特性に問題がない、

C：5000～7000枚まで印字しても画像特性に問題がない、

D：4500枚以下で画像特性に問題が発生。

【0066】[実施例1]

(1) 単量体組成物の調製

スチレン80.5部及びn-ブチルアクリレート19.5部からなる重合性単量体（得られる共重合体の計算 $T_g = 55^\circ\text{C}$ ）100部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）6部、帯電制御剤（保土ケ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」）1部、ジビニルベンゼン0.4部、t-ドデシルメルカプタン1.0部、及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名：AA6、 $T_g = 94^\circ\text{C}$ ）0.5部を通常の攪拌装置で攪拌・混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。ここに、多官能エステル化合物としてフタル酸ジベニル〔スチレンに対する溶解量 $= 15$ ($\text{g}/100\text{g ST}$; 35°C) 以上〕10部を添加、混合、溶解して、単量体組成物を調製した。単量体組成物の調製は、すべて室温で行った。

【0067】(2) 水系分散媒体の調製

室温でイオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。この分散液の調製は、すべて室温で行った。上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器（島津製作所）で測定したところ、D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.36 μm で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が0.80 μm であった。

【0068】(3) 造粒工程

上記(2)で調製した水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温で、上記(1)で調製した単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌した後、重合開始剤としてn-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチルO」）5部を添加した。次いで、エバラムイルダー（荏原製作所社製、商品名「MDN303V型」）を用いて、15,000rpmの回転数で10分間高剪断攪拌して、単量体組成物の微細な液滴を造粒した。

【0069】(4) 懸濁重合

上記(3)で造粒した単量体組成物の水系分散媒体（懸濁液）を、攪拌翼を装着した反応器に投入し、90℃で重合反応を開始した。重合反応を10時間継続させた後、水冷して重合反応を終了させた。重合反応により得られた重合体粒子の水分散液を室温で攪拌しながら、硫酸を加えて、系のpHを4以下にして酸洗浄（25℃、10分間）を行い、濾過により水を分離した。その後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して、水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で、数回繰り返し行った。次いで、固形分を濾過分離し、乾燥機にて40℃で一昼夜乾燥を行い、重合体粒子を回収した。得られた重合体粒子の体積平均粒径（ d

v) は $6.8 \mu\text{m}$ であり、体積平均粒径 (d_v) / 個数平均粒径 (d_p) は 1.22 であった。DSC 測定では 57°C に最大吸熱ピークが現れた。

【0070】(5) 現像剤の調製

上記(4) で得られた重合体粒子 100 部に、室温で疎水化処理したコロイダルシリカ (日本アエロジル社製、商品名「RX-200」) 0.6 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤を調製した。

【0071】(6) 現像剤特性

上記(5) により得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ、 145°C であった。また、この現像剤のオフセット温度、保存性、及び画質の環境依存性を調べた。結果を表 1 に示す。

【0072】【実施例 2】着色剤としてカーボンブラックの代わりにイエロー顔料 (クラリアント社製、商品名「toner yellow HG VP2155」: C. I. ピグメントイエロー 180) 5 部を使用し、かつ、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてイソフタル酸ジステアрил [スチレンに対する溶解量 = $15 (\text{g}/100 \text{g ST}; 35^\circ\text{C})$ 以上] を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ 135°C であった。結果を表 1 に示す。

【0073】【実施例 3】芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてイソフタル酸ジベヘニル [スチレンに対する溶解量 = $15 (\text{g}/100 \text{g ST}; 35^\circ\text{C})$ 以上] を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ 140°C であった。結果を表 1 に示す。

【0074】【実施例 4】芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてトリメリット酸ジステアрилモノベヘニル [スチレンに対する溶解量 = $15 (\text{g}/100 \text{g ST}; 35^\circ\text{C})$ 以上] を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ 140°C であった。結果を表 1 に示す。

【0075】【実施例 5】

(1) コア粒子の合成

芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてフタル酸ジステアрил [スチレンに対する溶解量 = $15 (\text{g}/100 \text{g ST}; 35^\circ\text{C})$ 以上] を用いたこと以外は、実施例 1 の工程 (1) ~ (3) と同様に行った。ただし、工程 (3) では、エバラマイルダーを用いて $15,000 \text{rpm}$ の回転数で 30 分間高勢断撹拌して、単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒した単量体組成物の水系分散媒体を、撹拌翼を装着した反応器に入れて、 60°C で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ 100% に達したときに、サンプリングし、コア粒子 (着色重合体粒子)

の粒径を測定した。この結果、体積平均粒径 (d_v) は $6.2 \mu\text{m}$ であり、体積平均粒径 (d_v) / 個数平均粒径 (d_p) は 1.23 であった。

【0076】(2) シェルの形成

室温で、メチルメタクリレート (計算 $T_g = 105^\circ\text{C}$) 2 部と水 30 部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を SALLD 粒径分布測定器で測定したところ、 D_{90} が $1.6 \mu\text{m}$ であった。このシェル用重合性単量体の水分散液、及び水溶性開始剤 [和光純薬社製、商品名「VA-086」; 2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]] 0.2 部を蒸留水 65 部に溶解した溶液を反応器に入れ、4 時間重合を継続した後、反応を停止し、 $\text{pH} 9.5$ の重合体粒子の水分散液を得た。

【0077】上記で得られたコア・シェル構造を有する重合体粒子の水分散液を、室温で、撹拌しながら、硫酸により系の pH を 4 以下にして酸洗浄 (25°C 、10 分間) を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で、数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 45°C で一昼夜乾燥を行い、重合体粒子を得た。

【0078】この重合体粒子は、体積平均粒径 (d_v) が $6.7 \mu\text{m}$ であり、体積平均粒径 (d_v) / 個数平均粒径 (d_p) が 1.21 であった。シェル用重合性単量体の使用量とコア粒子の粒径から算定したシェル厚は、 $0.02 \mu\text{m}$ であった。重合体粒子の吸熱ピーク温度は、 50°C であった。

【0079】(3) 現像剤

上記コア・シェル構造を有する重合体粒子 100 部に、室温で、疎水化処理したコロイダルシリカ (日本アエロジル社製、商品名「RX-200」) 0.6 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、現像剤を調製した。このようにして得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ、 140°C であった。結果を表 1 に示す。

【0080】【比較例 1】芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてフタル酸ジミリスチル [アルキル部分の炭素原子数 = 14; スチレンに対する溶解量 = $15 (\text{g}/100 \text{g ST}; 35^\circ\text{C})$ 以上] を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ 125°C であった。この現像剤は、保存性が悪く、 50°C で 72 時間保存後、全体が固化していた。結果を表 1 に示す。

【0081】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
芳香族多価カルボン酸アルキルエステル (種類)	フタル酸ジベヘニル	イソフタル酸ジステアリル	イソフタル酸ジベヘニル	トリメリット酸ジステアリルモノベヘニル	フタル酸ジステアリル	フタル酸ジメリスチル
重量部	10	10	10	10	10	10
酸 価 (mgKOH/g)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
水酸基価 (mgKOH/g)	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6
吸熱ピーク温度 (°C)	58	55	63	62	51	44
着色剤 (種類)	#25	HGVP 2155	#25	#25	#25	#25
トナー特性						
体積平均粒径 (dv)	6.8	6.6	6.6	6.7	6.7	6.8
粒径分布 (dv/dp)	1.22	1.23	1.20	1.21	1.21	1.20
シェル厚み (μm)	-	-	-	-	0.02	-
吸熱ピーク温度 (°C)	57	54	62	62	50	42
現像剤特性						
定着温度 (°C)	145	135	140	140	140	125
オフセット温度 (°C)	≥ 220	≥ 220	≥ 220	≥ 220	≥ 220	170
保存性 (wt.%)	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	全体固化
画質の環境依存性	A	A	A	A	A	A

【0082】

【発明の効果】本発明によれば、定着温度が低く、省エネルギー化、印字及び複写の高速化やカラー化などに対応することができ、しかも保存性と流動性に優れ、耐ホ

ットオフセット性が良好で、さらに、高解像度で良好な画質を形成することが可能な静電荷像現像用トナーが提供される。